



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0086210
(43) 공개일자 2024년06월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/36 (2013.01) H01G 11/86 (2013.01)
(52) CPC특허분류
H01G 11/36 (2013.01)
H01G 11/86 (2023.08)
(21) 출원번호 10-2022-0171536
(22) 출원일자 2022년12월09일
심사청구일자 2022년12월09일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
조진한
서울특별시 서초구 신반포로23길 41 신반포2지구 아파트 108동 1001호
장우제
서울특별시 강남구 개포로110길 50 (일원동, 래미안 루체하임) 108동 1403호
(74) 대리인
파도특허법인유한회사

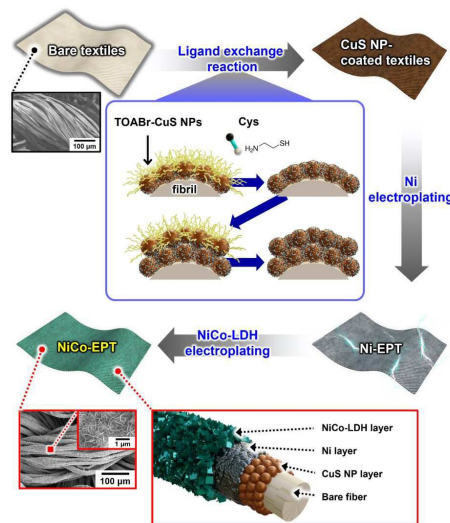
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 칼코게나이드계 나노복합체를 포함하는 직물 기반 슈도커패시터 전극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 슈도커패시터

(57) 요약

본 발명은 직물 지지체 상에 형성된 칼코게나이드계 나노복합체를 포함하는 박막층 및 상기 박막층 상에 형성된 도금층을 포함하는 직물 기반 슈도커패시터 전극; 이의 제조방법; 및 이를 포함하는 슈도커패시터에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
Y02E 60/13 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711164526
과제번호	2021R1A2C3004151
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	리간드 치환 층상자기조립 기반 전기도금을 이용한 고분자 직물 집전체 제조
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

직물 지지체 상에 형성된 칼코게나이드계 나노복합체를 포함하는 박막층; 및
상기 박막층 상에 형성된 도금층을 포함하는 직물 기반 슈도커패시터 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 칼코게나이드계 나노복합체는 칼코게나이드계 나노입자에 유기화합물이 결합된 것을 특징으로 하는, 직물 기반 슈도커패시터 전극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 칼코게나이드계 나노입자는 구리(II) 황화물인 것을 특징으로 하는, 직물 기반 슈도커패시터 전극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유기화합물은 황 함유 작용기를 포함하는 유기화합물이거나, 황 함유 작용기 및 질소 함유 작용기를 모두 포함하는 유기화합물인 것을 특징으로 하는, 직물 기반 슈도커패시터 전극.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 박막층의 두께는 20 nm 내지 200 nm인 것을 특징으로 하는, 직물 기반 슈도커패시터 전극.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 도금층은 니켈(Ni) 도금층인 것을 특징으로 하는, 직물 기반 슈도커패시터 전극.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 니켈(Ni) 도금층 상에 니켈코발트(NiCo) 도금층이 추가로 형성된 것을 특징으로 하는, 직물 기반 슈도커패시터 전극.

청구항 8

- (a) 직물 지지체를 유기화합물을 포함하는 용액에 침지시켜 유기화합물이 코팅된 직물 지지체를 제조하는 단계;
- (b) 상기 유기화합물이 코팅된 직물 지지체를 칼코게나이드계 나노입자를 포함하는 용액에 침지시킨 다음 리간드 치환 반응을 수행함으로써, 칼코게나이드계 나노입자에 유기화합물이 결합된 칼코게나이드계 나노복합체를 포함하는 박막층을 형성하는 단계; 및
- (c) 상기 박막층 상에 전기도금을 통해 도금층을 형성하는 단계를 포함하는, 직물 기반 슈도커패시터 전극의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 (c) 단계에서 도금층은 니켈(Ni) 도금층이고,

- (d) 상기 니켈(Ni) 도금층 상에 니켈코발트(NiCo) 도금층을 추가로 형성하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 직물 기반 슈도커패시터 전극의 제조방법.

청구항 10

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 전극을 포함하는 슈도커패시터.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 칼코게나이드계 나노복합체를 포함하는 직물 기반 슈도커패시터 전극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 슈도커패시터에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 종래 전기 이중층 커패시터의 낮은 에너지 밀도를 보완할 수 있는 슈도커패시터는 유망한 전원으로 인식되고 있다. 특히, 최근 휴대용 전자기기의 급속한 발전과 그 사용의 폭발적인 증가는 우수한 속도 성능과 높은 작동 안정성을 유지하면서 더 높은 면적 커패시턴스 및 에너지 밀도를 가능하게 하는 슈도커패시터의 개발을 강력하게 자극하였다. 그러나, 대부분 에너지 저장용 전극은 무공성 금속박 위에 박막 형태로 제조되어 전극 두께가 두꺼워질수록 전하 저항이 증가하여 활물질의 두께(또는 담지량) 증가에 본질적인 한계가 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 여러 가지 접근 방식이 제안되었으며, 주로 고유한 활물질의 사용, 다공성 집전체의 제조 및/또는 최적의 전극 구조의 설계에 중점을 두었다.

[0004] 최근에는 저렴하고 유연하며 전도성이 있는 직물 집전체(TCC)를 기반으로 한 슈도커패시터 전극이 제한된 2D 표면적을 가진 슈도커패시터 전극의 단점을 해결할 수 있는 주목할만한 후보로 등장하였다. 특히, TCC의 3차원 다공성 구조는 서로 연결된 수많은 피브릴로 구성되어 단위면적당 활물질의 높은 적재량을 위해 넓은 표면적을 제공할 뿐만 아니라 활물질로의 이온 확산을 용이하게 유도한다. 그러나, 이러한 절연성 피브릴계 직물이 3차원 다공성 집전체로 효과적으로 사용되기 위해서는 먼저 전도성 물질의 균일한 코팅을 통해 전도성 직물로 전환되어야 한다. 탄소 나노튜브(CNT) 및 금속 나노와이어(NW)를 비롯한 다양한 전도성 재료가 기존의 물리적 흡착 공정을 통해 섬유에 통합되었다. 그러나, 이러한 TCC는 인접한 전도성 재료(CNT 및 NW) 사이에 존재하는 수많은 접촉 저항으로 인해 벌크 금속 호일보다 훨씬 낮은 전기 전도도(면 저항 $> 10 \text{ } \Omega \text{ sq}^{-1}$ 및 전기 전도도 $< 200 \text{ S cm}^{-1}$)를 나타내고, TCC 및 활물질 사이의 전하 이동 저항과 전극의 내부 저항을 증가시킨다. 수십 개의 Au 나노입자(NP)로 구성된 다층막을 통해 약 $0.5 \text{ } \Omega \text{ sq}^{-1}$ 의 매우 낮은 면 저항을 갖는 TCC를 제조할 수 있다는 보고가

있지만, 이러한 귀금속 NP를 사용하면 상업적 가용성을 크게 제한할 수 있다.

[0005] 전구체 용액에서 금속 이온의 환원을 통한 무전해 증착 방법(즉, 화학적 환원 증착 방법)도 고성능 TCC를 제조하는 데 사용되었다. 무전해-증착된 금속 직물은 탄소 소재가 포함된 직물이나 탄소 천에 비해 높은 전기 전도성을 가질 수 있지만, 금속 전구체에 유기 불순물이 존재하기 때문에 여전히 벌크 금속 호일보다 낮은 전기 전도성을 나타낸다. 동시에 불균일한 금속 코팅은 깨끗한 직물의 높은 비표면적을 감소시키고 전하 이동 효율을 제한한다. 결과적으로, 보고된 접근법은 TCC의 장점을 충분히 활용하는 데 많은 어려움이 있다.

[0006] 일부 혁신적인 접근 방식으로 TCC를 성공적으로 준비할 수 있지만 TCC에 대한 활물질(즉, 슈도커패시티브 물질)의 코팅 품질도 전극의 전체 성능에 상당한 영향을 미친다는 점에 유의해야 한다. 일반적으로, 전이 금속 산화물 및 첨가제(즉, 전도성 탄소 물질과 절연성 고분자 바인더)로 구성된 활성 슬러리를 TCC 상에 증착하여 슈도커패시터 전극을 완성한다. 그러나, 각 구성 요소 간의 불안정한 계면 결합으로 인해 TCC의 모든 영역에 활물질을 균일하게 증착하는 데 한계가 있다. 특히, 도입된 고분자 바인더는 TCC/활물질 및 활물질/활물질 계면에서의 전하 이동에 상당한 제약을 가한다. 대안으로서, 슈도커패시티브 물질이 폴리머 바인더의 도움 없이 수열 및/또는 무전해 증착을 통해 전도성 TCC에 직접 증착되었다. 그러나, 앞서 언급한 증착 공정(수열 또는 무전해 증착)의 대부분의 경우 TCC 및 슈도커패시티브 물질 간의 계면 상호 작용을 깊이 고려하지 않고 TCC에 수행된다. 이러한 관점에서 볼 때, 전도성 물질의 균일한 코팅을 통해 직물 내의 모든 절연성 피브릴을 벌크 금속과 같은 전도성 피브릴(집전체용)로 완벽하게 변환하는 것이 가장 도전적인 접근법 중 하나이다. 또한, 고에너지 슈도커패시티브 물질은 유리한 계면 상호작용-매개 접근을 통해 형성된 피브릴 전도체에 균일하고 조밀하게 코팅되어야 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 고용량 및 플렉서블한 직물 기반 슈도커패시터 전극으로서, 높은 전기화학적 성능과 기계적 안정성을 모두 확보하기 위한 것으로, 직물 지지체 상에 형성된 칼코게나이드계 나노복합체를 포함하는 박막층; 및 상기 박막층 상에 형성된 도금층을 포함하는 직물 기반 슈도커패시터 전극 등을 제공하고자 한다.

[0009] 그러나, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 과제에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 직물 지지체 상에 형성된 칼코게나이드계 나노복합체를 포함하는 박막층; 및 상기 박막층 상에 형성된 도금층을 포함하는 직물 기반 슈도커패시터 전극을 제공한다.

[0012] 상기 칼코게나이드계 나노복합체는 칼코게나이드계 나노입자에 유기화합물이 결합될 수 있다.

[0013] 상기 칼코게나이드계 나노입자는 구리(II) 황화물일 수 있다.

[0014] 상기 유기화합물은 황 함유 작용기를 포함하는 유기화합물이거나, 황 함유 작용기 및 질소 함유 작용기를 모두 포함하는 유기화합물일 수 있다.

[0015] 상기 박막층의 두께는 20 nm 내지 200 nm일 수 있다.

[0016] 상기 도금층은 니켈(Ni) 도금층일 수 있다.

[0017] 상기 니켈(Ni) 도금층 상에 니켈코발트(NiCo) 도금층이 추가로 형성될 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 구현예로, (a) 직물 지지체를 유기화합물을 포함하는 용액에 침지시켜 유기화합물이 코팅된 직물 지지체를 제조하는 단계; (b) 상기 유기화합물이 코팅된 직물 지지체를 칼코게나이드계 나노입자를 포함하는 용액에 침지시킨 다음 리간드 치환 반응을 수행함으로써, 칼코게나이드계 나노입자에 유기화합물이 결합된 칼코게나이드계 나노복합체를 포함하는 박막층을 형성하는 단계; 및 (c) 상기 박막층 상에 전기도금을 통해 도금층을 형성하는 단계를 포함하는, 직물 기반 슈도커패시터 전극의 제조방법을 제공한다.

[0019] 상기 (c) 단계에서 도금층은 니켈(Ni) 도금층이고, (d) 상기 니켈(Ni) 도금층 상에 니켈코발트(NiCo) 도금층을 추가로 형성하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0020] 본 발명의 다른 구현예로, 상기 전극을 포함하는 슈도커패시터를 제공한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따른 식물 기반 슈도커패시터 전극은 식물 지지체 상에 형성된 칼코게나이드계 나노복합체를 포함하는 박막층; 및 상기 박막층 상에 형성된 도금층을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0023] 따라서, 고용량 및 플렉서블한 식물 기반 슈도커패시터 전극으로서, 높은 전기화학적 성능과 기계적 안정성을 모두 확보할 수 있는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 칼코게나이드 나노입자 어셈블리 기반의 전기도금 공정을 통한 슈도커패시터 전극으로서 NiCo-EPT의 제조의 개략도를 나타낸 것이다.

도 2(a)는 TOABr 리간드의 분자 구조 및 직경이 약 8 nm인 TOABr-CuS 나노입자의 TEM 이미지를 나타낸 것이다. TEM 이미지의 삽입은 CuS의 (006) 평면에 해당하는 ~ 2.7 Å의 격자 간격(d)을 보여준다. 도 2(b)는 이중층 수(n)의 함수로서 석영 유리에 코팅된 (TOABr-CuS NP/Cys)_n 다층의 UV-vis 흡광도 스펙트럼을 나타낸 것이다. 삽입은 200 nm의 파장에서 흡광도를 보여주며, 이는 다층의 선형 성장을 나타낸다. 도 2(c)는 QCM 분석으로부터 얻은 이중층 수가 증가하는 (TOABr-CuS NP/Cys)_n 다층의 주파수($-\Delta f$, 왼쪽 축) 및 질량 변화(Δm , 오른쪽 축)를 나타낸 것이다. 도 2(d)는 단면 FE-SEM 이미지(삽입)에서 측정된 이중층 수(n)의 함수로서 Si 웨이퍼에서 (TOABr-CuS NP/Cys)_n 다층의 두께 변화를 나타낸 것이다. 도 2(e)는 이중층 수(n)의 함수로서 Si 웨이퍼에서 (TOABr-CuS NP/Cys)_n 다층의 면 저항(왼쪽 축) 및 전기 전도도(오른쪽 축)를 나타낸 것이다.

도 3(a)는 증가하는 이중층 수(n)에 따른 (TOABr-CuS NP/Cys)_n-코팅된 식물의 전기적 특성을 나타낸 것이다. 도 3(b)는 각각 다른 배율에서 배어(bare) 텍스타일(위) 및 (TOABr-CuS NP/Cys)₅-코팅된 텍스타일(아래)의 평면 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다. 도 3(c)는 250 mA cm^{-2} 조건에서 10분 동안 Ni 전기도금 처리 후 전기적 특성을 나타낸 것이다. 도 3(d)는 Ni-EPT의 각각 다른 배율에서 평면 FE-SEM 이미지를, 도 3(e)는 단면 FE-SEM 및 해당 EDX 매핑 이미지를 나타낸 것이다. 도 3(f)는 Ni-EPT 및 상업용 Ni 폼의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 도 3(g)는 반복적인 굽힘 사이클의 함수로서 Ni-EPT의 상대 전기 전도도(σ/σ_0)(굽힘 반경 $\sim 2.9 \text{ mm}$)를 나타낸 것이다.

도 4(a)는 NiCo-EPT 전극의 디지털 사진/각각 다른 배율에서의 평면 FE-SEM 이미지를, 도 4(b)는 단면 FE-SEM 및 해당 EDX 매핑 이미지를 나타낸 것이다. 도 4(c)는 Ni-EPT와 NiCo-EPT의 XRD 패턴을 비교한 것이다. 도 4(d) 내지 (f)는 각각 NiCo-EPT 전극의 O 1s, Ni 2p 및 Co 2p의 고분해능 XPS 스펙트럼을 각각 나타낸 것이다.

도 5(a)는 5 mV s^{-1} 의 스캔 속도에서 NiCo-EPT 및 Ni-EPT 전극의 CV 곡선을 비교한 것이다. 도 5(b)는 0.5 내지 20 mV s^{-1} 범위의 다양한 스캔 속도에서 NiCo-EPT 전극의 CV 곡선을 나타낸 것이다. 도 5(c)는 10,000 사이클 동안 20 mV s^{-1} 의 스캔 속도에서 NiCo-EPT 전극의 용량 유지를 나타낸 것이다. 도 5(d)는 10 내지 100 mA cm^{-2} 범위의 다양한 전류 밀도에서 NiCo-EPT 전극의 GCD 곡선을 나타낸 것이다. 도 5(e)는 10 내지 100 mA cm^{-2} 의 다양한 전류 밀도에 대한 Ni-EPT 전극의 면적과 비교하여 정전류 밀도(3 mA cm^{-2})에서 다양한 전기도금 시간(15 내지 60분)을 갖는 NiCo-t 전극의 면적 커패시턴스를 나타낸 것이다.

도 6(a)는 완전셀 제작을 위해 NiCo-EPT 및 CT의 전하 균형을 고려한 디지털 이미지를 나타낸 것이다. 도 6(b)는 20 mV s^{-1} 의 스캔 속도에서 NiCo-EPT 및 CT의 CV 곡선을 나타낸 것이다. 도 6(c)는 20 mV s^{-1} 의 스캔 속도에서 NiCo-EPT//CT 비대칭 슈퍼커패시터의 구동전압범위에 따른 CV 곡선을 나타낸 것이다. 도 6(d) 및 (e)는

NiCo-EPT//CT AFP의 다양한 스캔 속도 및 전류 밀도에서 CV 및 GCD 곡선을 각각 나타낸 것이다. 도 6(f)는 전류 밀도의 함수로서 AFP의 면적 커패시턴스 및 쿨롱 효율을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이에, 본 발명자들은 칼코게나이드(황화구리; CuS) NP 어셈블리-구동 슈도커패시터 전극으로부터 제조된 고성능 슈도커패시터 직물 전극을 제공하고자 한다(도 1). 본 계면 상호 작용 매개 접근법은 직물 기반 슈도커패시터 전극 내 모든 인터페이스가 서로 공유 결합 및 금속 결합되어 있으며, 추가로 나노 크기의 구조가 프리스틴(pristine) 직물의 비표면적을 더욱 증가시키는 것을 특징으로 한다. 이러한 유리한 계면 상호 작용 및 구조적 고유성은 높은 기계적 유연성을 나타내는 슈도커패시터 직물의 에너지 저장 성능을 크게 향상시킨다.
- [0027] 본 발명에서는 테트라옥틸암모늄 브로마이드(TOABr)-안정화된 구리 황화물 NP(즉, TOABr-CuS NP)를 새롭게 합성하고 높은 다공성 면적물에 아민(-NH₂)/싸이올(-SH)-기능화된 시스테아민(Cys)으로 layer-by-layer(LbL) 조립하였다. 그러나, CuS의 상대적으로 낮은 고유 전도도(상온에서 벌크 CuS의 전도도는 $\sim 2 \times 10^3 \text{ S cm}^{-1}$) 및 CuS NP-NP 인터페이스의 많은 접촉 저항으로 인해, Ni 전기 도금은 상대적으로 낮은 전기 전도성을 극복하기 위해 (TOABr-CuS NP/Cys)_n-코팅된 직물 상에 추가로 수행되었다. 이 경우, Ni 전기도금 직물(즉, Ni-EPT)은 벌크 금속 수준의 전기 전도성(면 저항 $\sim 0.06 \text{ } \Omega \text{ sq}^{-1}$)을 구현하였다. 특히, 전기도금된 Ni 층과 가장 바깥쪽 Cys 층의 NH₂ 그룹 사이의 높은 친화력뿐만 아니라 전도성 CuS NP가 면 피브릴에 매우 균일한 흡착은 직물의 외부에서 내부에 이르는 모든 영역에 견고하고 균일한 Ni 전기도금 층의 코팅을 유도하였다. 이러한 Ni 전기도금된 TCC(즉, Ni-EPT)를 기반으로, 직물 양극을 위해 슈도커패시터 물질인 NiCo 층상 이중 수산화물(LDH)이 순차적으로 전기도금되었다(즉, NiCo-EPT). 일반적으로 Ni 또는 Co 기반 금속 산화물/수산화물은 MnO_x와 같은 종래 슈도커패시터 물질에 비해, 훨씬 더 높은 이론적 커패시턴스를 나타내는 것으로 보고되었다(즉, Ni(OH)₂의 경우 $2,358 \text{ F g}^{-1}$, Co(OH)₂의 경우 $3,108 \text{ F g}^{-1}$). 더욱이, 이러한 이중 금속 수산화물은 상대적으로 높은 전기 전도성($0.1\text{--}100 \text{ S cm}^{-1}$) 뿐만 아니라 다중 산화환원 반응(Ni²⁺/Ni³⁺ 및 Co²⁺/Co³⁺)으로 인해 더 높은 이론적 용량을 나타낼 수 있었다. 따라서, NiCo-EPT의 경우 높은 전기화학적 활성, 매우 낮은 면 저항($\sim 0.06 \text{ } \Omega \text{ sq}^{-1}$), 높은 기계적 유연성과 함께 피브릴 섬유는 높은 다공성 구조가 잘 보존되었다. 특히, 전기도금된 NiCo-LDH의 질량 부하가 5.12 mg cm^{-2} 로 증가했을 때 NiCo-EPT의 면적 용량은 12.2 F cm^{-2} 로 크게 증가했으며, 이는 NiCo-EPT의 단순한 다중 적층에 의해 향상될 수 있었다(즉, 3층 NiCo-EPT $\sim 28.8 \text{ F cm}^{-2}$ 의 면적 커패시턴스). 이러한 높은 면적 커패시턴스는 종래 보고된 직물 전극의 성능을 능가하였다. 전극 내부의 계면 상호작용 및 구조적 특성과 활동질의 고유한 전기화학적 특성이 전극의 전반적인 에너지 성능에 지배적인 영향을 미친다는 점을 고려할 때, 본 접근 방식은 슈도커패시터를 포함한, 다양한 고성능 에너지 저장 전극을 개발하고 설계하는 데 중요한 기반을 제공할 수 있다.

[0029] 직물 기반 슈도커패시터 전극

- [0031] 본 발명은 직물 지지체 상에 형성된 칼코게나이드계 나노복합체를 포함하는 박막층; 및 상기 박막층 상에 형성된 도금층을 포함하는 직물 기반 슈도커패시터 전극을 제공한다.

- [0033] 먼저, 본 발명에 따른 직물 기반 슈도커패시터 전극은 직물 지지체를 포함한다. 상기 직물 지지체는 다수의 섬유가 서로 교차되어 짜여진 직물 지지체로서, 섬유끼리 교차하면서 생긴 다수의 세공을 구비한다. 이러한 섬유는 길고 가늘며 연하게 굽힐 수 있는 선상 물체로서, 천연섬유, 및 합성섬유를 모두 포함할 수 있다. 따라서, 상기 직물 지지체는 천연섬유 또는 합성섬유 단독으로, 또는 이들 섬유를 혼방하여 방직함으로써, 플렉서블한 성질을 가지게 된다. 구체적으로, 상기 섬유는 면, 폴리에스테르, 나일론, 및 아크릴 섬유로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

- [0035] 다음으로, 본 발명에 따른 식물 기반 슈도커패시터 전극은 칼코게나이드계 나노복합체를 포함하는 박막층을 포함하는데, 이는 식물 지지체 상에 형성된 것으로, Layer-by-Layer(LbL) 조립 또는 증착을 통해 적층될 수 있다.
- [0036] 상기 칼코게나이드계 나노복합체는 칼코게나이드계 나노입자에 유기화합물이 결합될 수 있다. 이때, 유기화합물은 리간드 치환 반응을 수행함에 따라 대체된 것으로, 리간드 치환 반응 수행 전의 유기리간드에 비해 부피가 작은 것일 수 있다.
- [0037] 구체적으로, 상기 칼코게나이드계 나노입자는 구리(II) 황화물일 수 있고, CuS일 수 있다. 또한, 상기 유기화합물은 황 함유 작용기를 포함하는 유기화합물이거나, 황 함유 작용기 및 질소 함유 작용기를 모두 포함하는 유기화합물일 수 있다. 이때, 상기 황 함유 작용기는 싸이올기, 설파이드기, 다이설파이드기 등일 수 있고, 상기 질소 함유 작용기는 아민기, 이민기 등일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 유기화합물은 황 함유 작용기 및 질소 함유 작용기를 모두 포함하는 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다. 따라서, 상기 유기화합물은 시스테인(Cysteine), 시스테인(Cysteine), 시스타민(Cystamine) 및 시스틴(Cystine)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있고, 이들은 황 함유 작용기를 필수적으로 포함함에 따라 CuS 나노입자의 흡착을 안정적으로 유도할 수 있다. 즉, 상기 유기화합물은 황 함유 작용기를 필수적으로 포함하는 것을 특징으로 하는데, 황 함유 작용기 없이, 질소 함유 작용기(특히, 아민기) 만을 포함하는 트리스(2-아미노에틸)아민(TREN) 또는 디에틸렌트리아민(DETA)의 경우, CuS 나노입자에서 Cu 이온과 탄소당 고밀도 아민기를 가진 유기화합물(즉, TREN 또는 DETA) 사이에 강한 착물의 형성으로 인해 이러한 용액에서 쉽게 해리되는 문제점이 있다.
- [0038] 상기 박막층은 Layer-by-Layer(LbL) 조립 또는 증착을 통해 다층으로 적층될 수 있고, 이때, 상기 박막층은 1층 내지 20층일 수 있고, 2층 내지 10층인 것이 바람직하고, 이에 따라, 상기 박막층의 두께는 20 nm 내지 200 nm 일 수 있다. 상기 박막층의 두께가 증가함에 따라 면 저항이 감소하면서 전기 전도도는 증가하는 것을 특징으로 한다.
- [0039]
- [0040] 다음으로, 본 발명에 따른 식물 기반 슈도커패시터 전극은 도금층을 포함하는데, 상기 도금층은 상기 박막층 상에 형성되며, 니켈(Ni) 기반 금속 산화물/수산화물의 전기도금을 통해 형성될 수 있다. 구체적으로, 상기 도금층은 니켈(Ni) 도금층일 수 있다.
- [0041] 한편, 상기 도금층의 두께는 200 nm 내지 1,000 nm일 수 있고, 이는 전기도금시 전류 밀도 및 시간을 조절함으로써 제어할 수 있으며, 이와 같은 두께에서 다공성의 차단 없이 식물 내의 모든 피브릴에 균일하게 증착될 수 있다.
- [0043] 또한, 상기 니켈(Ni) 도금층 상에 니켈코발트(NiCo) 도금층이 추가로 형성될 수 있고, 이 역시 니켈(Ni) 및 코발트(Co) 기반 금속 산화물/수산화물의 전기도금을 통해 형성될 수 있다.
- [0044] 마찬가지로, 상기 니켈코발트(NiCo)의 두께는 200 nm 내지 1,000 nm일 수 있고, 이는 전기도금시 전류 밀도 및 시간을 조절함으로써 제어할 수 있으며, 이와 같은 두께에서 다공성의 차단 없이 식물 내의 모든 피브릴에 균일하게 증착될 수 있다.
- [0046] 식물 기반 슈도커패시터 전극의 제조방법
- [0048] 본 발명은 (a) 식물 지지체를 유기화합물을 포함하는 용액에 침지시켜 유기화합물이 코팅된 식물 지지체를 제조하는 단계; (b) 상기 유기화합물이 코팅된 식물 지지체를 칼코게나이드계 나노입자를 포함하는 용액에 침지시킨 다음 리간드 치환 반응을 수행함으로써, 칼코게나이드계 나노입자에 유기화합물이 결합된 칼코게나이드계 나노복합체를 포함하는 박막층을 형성하는 단계; 및 (c) 상기 박막층 상에 전기도금을 통해 도금층을 형성하는 단계를 포함하는, 식물 기반 슈도커패시터 전극의 제조방법을 제공한다.
- [0050] 먼저, 본 발명에 따른 식물 기반 슈도커패시터 전극의 제조방법은 식물 지지체를 유기화합물을 포함하는 용액에

침지시켜 유기화합물이 코팅된 식물 지지체를 제조하는 단계[(a) 단계]를 포함한다.

[0051] 상기 식물 지지체 및 상기 유기화합물에 대해서는 전술한바 있으므로, 중복 설명을 생략하기로 한다.

[0053] 다음으로, 본 발명에 따른 식물 기반 슈도커패시터 전극의 제조방법은 상기 유기화합물이 코팅된 식물 지지체를 칼코게나이드계 나노입자를 포함하는 용액에 침지시킨 다음 리간드 치환 반응을 수행함으로써, 칼코게나이드계 나노입자에 유기화합물이 결합된 칼코게나이드계 나노복합체를 포함하는 박막층을 형성하는 단계[(b) 단계]를 포함한다.

[0054] 상기 칼코게나이드계 나노입자에 유기화합물이 결합된 칼코게나이드계 나노복합체를 포함하는 박막층에 대해서는 전술한바 있으므로, 중복 설명을 생략하기로 한다.

[0055] 상기 칼코게나이드계 나노입자를 포함하는 용액은 상기 칼코게나이드계 나노입자 - 유기리간드를 포함하는 용액으로서, 상기 유기리간드는 리간드 치환 반응 수행 후의 유기화합물에 비해 부피가 큰 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 유기리간드는 테트라-n-옥틸 암모늄 브로마이드, 테트라-n-부틸 암모늄 클로라이드, 벤질 트리데실암모늄 벤젠 술페이트, 디페닐 디도데실 암모늄 헥사플루오로포스페이트 및 N-메틸-N-트리옥틸-암모늄 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있고, 테트라-n-옥틸 암모늄 브로마이드인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.

[0056] 상기 침지는 약 10분 내지 약 20분 동안 수행될 수 있고, 이후, 세척을 수행함으로써, 칼코게나이드계 나노입자가 코팅된 식물 지지체를 제조할 수 있다. 그 다음, 상기 칼코게나이드계 나노입자가 코팅된 식물 지지체를 유기화합물을 포함하는 용액에 추가로 침지시켜 리간드 치환 반응을 수행할 수 있다. 이때, 추가 침지는 약 1분 내지 약 10분 동안 수행될 수 있고, 이후, 세척을 다시 수행할 수 있다. 상기 과정들을 반복 수행함으로써, 상기 박막층은 Layer-by-Layer(LbL) 조립 또는 증착을 통해 다층으로 적층될 수 있다.

[0058] 다음으로, 본 발명에 따른 식물 기반 슈도커패시터 전극의 제조방법은 상기 박막층 상에 전기도금을 통해 도금층을 형성하는 단계[(c) 단계]를 포함한다.

[0059] 상기 도금층에 대해서는 전술한바 있으므로, 중복 설명을 생략하기로 한다.

[0060] 상기 전기도금은 니켈(Ni) 기반 금속 산화물/수산화물을 사용하여 전기도금 용액을 이용하여 수행되는 것으로, 10 mA cm^{-2} 내지 500 mA cm^{-2} 전류 밀도에서 1분 내지 60분 동안 수행될 수 있다.

[0062] 또한, 본 발명에 따른 식물 기반 슈도커패시터 전극의 제조방법은 상기 니켈(Ni) 도금층 상에 니켈코발트(NiCo) 도금층을 추가로 형성하는 단계[(d) 단계]를 포함할 수 있다.

[0063] 상기 니켈코발트(NiCo) 도금층에 대해서는 전술한바 있으므로, 중복 설명을 생략하기로 한다.

[0064] 상기 전기도금은 니켈(Ni) 및 코발트(Co) 기반 금속 산화물/수산화물을 사용하여 전기도금 용액을 이용하여 수행되는 것으로, 10 mA cm^{-2} 내지 500 mA cm^{-2} 전류 밀도에서 1분 내지 60분 동안 수행될 수 있다.

[0066] 슈도커패시터

[0068] 본 발명은 상기 식물 기반 슈도커패시터 전극을 포함하는 전극을 포함하는 슈도커패시터를 제공한다.

[0069] 구체적으로, 본 발명에 따른 슈도커패시터는 분리막과 상기 분리막을 사이에 두고 배치된 양극 및 음극과, 상기 양극 및 상기 음극에 접하는 전해질을 포함하여 구성되는데, 상기 양극으로서 상기 식물 기반 슈도커패시터 전극을 적용할 수 있다. 상기 음극으로서, 공지의 재료가 적용될 수 있으나, 본 발명에서는 탄화 식물(CT)을 적용하였다.

[0070] 한편, 전기화학 커패시터는 에너지 저장 방식과 전극 물질의 특성에 따라 전기 이중층 커패시터(electrochemical double layer capacitor, EDLC), 슈도커패시터(pseudocapacitor), 하이브리드 커패시터

(hybridcapacitor)의 세 가지 종류로 나눌 수 있다.

[0071] 본 발명에 따른 슈도커패시터는 전도성 고분자나 산화물 재료 그리고 산화환원 반응이 가능한 작용기로 표면 기능화된 탄소 물질을 전극 재료로 사용한다. 한편, 본 발명에 따른 슈도커패시터의 에너지 저장 방식은 전자의 이동을 동반하는 흡착 반응(비패러데이 반응)과 전극 표면에서의 산화·환원 반응에 의한 패러데이(faradaic) 반응에 의해 전하를 축적하게 된다. 패러데이 반응에 의해 축적된 커패시턴스에 더하여 전극과 전해질 계면에서 전해질 이온의 정전기적인 흡착과 탈착에 의해서 전기 이중층 커패시턴스가 더해지기 때문에 전기 이중층 커패시터보다 더 높은 용량과 에너지 밀도를 가진다. 따라서, 본 발명에 따른 슈도커패시터는 종래 전기 이중층 커패시터(EDLC)의 낮은 에너지 밀도를 보완할 수 있는 이점을 가진다.

[0073] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0075] [실시예]

[0076] 재료: 티오황산나트륨($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 99%), 염화니켈(II) 6수화물($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 염화팔라듐(II)(PdCl_2 , 99%), 차아인산나트륨 이수화물($\text{NaPO}_2\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%$), 염화암모늄(NH_4Cl , $\geq 99.5\%$), 구연산나트륨 이수화물($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%$) 및 수산화칼륨(KOH , 90%)은 Sigma-Aldrich에서 구입하였다. 구리(II) 염화물 이수화물($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%$), 테트라-n-옥틸암모늄 브로마이드(TOABr , $\geq 98\%$), 니켈(II) 황산염 육수화물($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 98\%$), 붕산(H_3BO_3 , $\geq 99.5\%$), 니켈(II) 질산 육수화물($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%), 코발트(II) 질산 육수화물($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98.0-102.0%) 및 주석(II) 염화물 이수화물($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 98.0-103.0%)은 Alfa Aesar에서 구입하였다. 추가로, 시스테인(Cys, $\geq 95\%$) 및 소듐 보로하이드라이드(NaBH_4 , $\geq 98\%$)는 TCI Co에서 받았다. 모든 화학 시약은 추가 정제 없이 사용되었다.

[0077] TOABr-CuS 나노입자 합성: TOABr-CuS 나노입자를 톨루엔에 2단계 반응을 통해 합성하였다. 간단히 말해서, 톨루엔(80 mL)에 분산된 25 mM TOABr 및 탈이온수(30 mL)에 33 mM $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 40℃에서 15분 동안 격렬하게 혼합하였다. 이어서, 12 mmol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 를 첨가하고 15분 동안 교반하여 혼합물 용액을 투명하게 만들었다. 그런 다음, 탈이온수(10 mL)에 환원제인 0.9 M NaBH_4 를 용액에 부었다. 30분 후, 진한 갈색의 톨루엔 상을 혼합물에서 분리하고 10 mM HCl, 10 mM NH_4OH 및 탈이온수로 여러 번 세척하였다.

[0078] (TOABr-CuS NP/Cys)_n 다층의 LbL 어셈블리: Si 웨이퍼, Au-스퍼터링된 Si 웨이퍼, 석영 유리 및 QCM 전극을 포함하는 기판에 UV 오존 클리너를 30분 동안 조사하였다. 기판과 베어 면적물($0.5 \times 3 \text{ cm}^2$)을 먼저 Cys 용액(에탄올, 2 mg mL^{-1})에 30분 동안 침지시켜 견고한 하층을 형성한 다음, 순수 에탄올로 두 번 세척하여 약하게 흡착된 Cys 분자를 제거하였다. 형성된 Cys-코팅된 기판을 TOABr-CuS NP 용액(톨루엔, 30 mg mL^{-1})에 30분 동안 침지시키고 순수 톨루엔으로 세척하여 약하게 흡착된 NP를 제거하였다. 다음 과정에서, TOABr-CuS NP 코팅된 기판을 Cys 용액에 5분 동안 침지시켜 부피가 큰 TOABr 리간드를 작은 Cys 리간드로 대체하였다. 이러한 리간드 치환 반응에 의한 흡착 과정을 거친 후, 약하게 흡착된 Cys 층을 순수한 에탄올을 이용하여 다시 세척하였다. (TOABr-CuS NP/Cys)_n 다층의 원하는 이중층 수(n)에 도달할 때까지 이러한 프로세스를 반복하였다.

[0079] Ni-EPT의 제조: 탈이온수와 240 g L^{-1} $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 45 g L^{-1} $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 30 g L^{-1} H_3BO_3 를 사용하여 전기도금 용액(Watts bath)을 제조하였다. (TOABr-CuS NP/Cys)₅-코팅된 직물(양극) 및 니켈 판(음극)을 전기도금 용액에 침지시켰다. 전기도금 공정은 외부 전류 및 전기도금 시간을 조절하여 수행하였다. 형성된 Ni-EPT를 탈이온수로 여러 번 세척한 후 진공 오븐에서 건조시켰다.

[0080] Ni-CRT의 제조: 섬유에 Ni 전구체의 화학적 환원을 사용하는 무전해 증착은 다음 과정으로부터 준비되었다. $0.5 \times 3 \text{ cm}^2$ 크기의 면직물을 먼저 50 mM $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 및 0.15 M HCl(37%)이 포함된 감광액에 10분 동안

침지시켰다. 이러한 침지 과정 후, 식물 샘플을 0.6 mM PdCl₂ 및 0.03 M HCl을 함유하는 활성화 용액에 침지시켰다. 마지막으로, 샘플을 240 g L⁻¹ NaH₂PO₂ · H₂O, 45 g L⁻¹ NiSO₄ · 6H₂O, 50 g L⁻¹ NH₄Cl, 30 g L⁻¹ Na₃C₆H₅O₇ · 2H₂O로 구성된 80℃로 유지된 무전해 도금욕에 침지시켰고, 0.27% NH₄OH 용액으로 pH를 9로 조정하였다. 120분 동안 교반한 후, 샘플을 탈이온수로 세척하고 진공 오븐에서 건조시켰다.

[0081] NiCo-t의 제조: Ni-EPT, Pt 코일 및 Ag/AgCl(3M NaCl)을 각각 작업, 카운터 및 기준전극으로 구성된 기존의 3-전극 전기화학 셀에서 NiCo-LDH 층을 추가로 전기도금하였다. 전기도금은 주어진 전기도금 시간 동안 3 mA cm⁻²의 일정한 전류 밀도로 성장 용액(탈이온수 내 10 mM Ni(NO₃)₂ · 6H₂O 및 5 mM Co(NO₃)₂ · 6H₂O)에서 수행되었다. 공정 후 전극을 탈이온수로 세척한 후 진공오븐에서 건조하였다. 15분, 30분, 45분 동안 전기도금을 수행한 경우 형성된 전극을 각각 NiCo-15, NiCo-30, NiCo-45로 명명하였다. 특히, NiCo-60은 NiCo-EPT로 정의되며, 둘은 동일한 실험 조건(즉, 전기도금 시간 ~ 60분)을 사용한다. 이러한 경우 NiCo-EPT의 두께는 전기도금 후 약 1.0 mm까지 증가하였다. 다중 적층된 NiCo-EPT의 경우, 원하는 적층 수에 도달할 때까지 은 페이스트를 이용하여 각 NiCo-EPT의 상부를 부착하였다. 이러한 과정으로 적층된 NiCo-EPT 상부는 에폭시로 고정하였다.

[0082] CT의 제조: 면직물을 100℃에서 30분간 가열하여 잔류 수분을 제거하였다. 다음 과정에서 3℃ min⁻¹의 속도로 가열 온도를 950℃까지 올린 후 3시간 동안 유지하였다. 이러한 공정은 질소 분위기의 퍼니스에서 수행되었다. 주위 온도로 냉각한 후, 탄화된 식물(CT)을 퍼니스에서 꺼냈다. 이 경우 형성된 CT는 9 Ω sq⁻¹의 면 저항을 나타내었다.

[0083] AFP의 제조: NiCo-EPT 및 CT는 AFP의 양극 및 음극으로 각각 구성되었다. 양극 및 음극의 면적(또는 질량) 비율은 다음 전하 균형식에 따라 조정되었다:

$$q = C \times \Delta E \times S$$

$$\frac{S^+}{S^-} = \frac{C^- \Delta E^-}{C^+ \Delta E^+}$$

[0084]

[0085] 여기서 q, C, E 및 S는 저장된 전하, 면적 또는 비중 정전용량(F cm⁻² 또는 F g⁻¹), CV 또는 GCD 작동 중 구동전압범위(V), 활성물질의 면적(cm²) 또는 질량을 각각 나타낸다. 식을 기반으로, NiCo-EPT 및 CT의 면적비는 2.54:1로 계산된다.

[0086] 특성화: TOABr-CuS 나노입자의 결정 구조 및 크기 분포는 HR-TEM(Tecnai 20, FEI)에 의해 조사되었다. FE-SEM(Quanta 250 FEG, FEI)을 사용하여 표면 형태 및 EDX 매핑을 관찰하였다. 석영 유리 상의 다층의 UV-vis 흡광도 스펙트럼은 200에서 1000 nm 범위의 파장 내에서 Lambda 365(Perkin Elmer)를 사용하여 기록되었다. QCM(QCM 200, SRS)의 주파수 변화(ΔF, Hz)로부터 각 층의 질량 변화(Δm, μg cm⁻²)를 다음 Sauerbrery 식을 사용하여 정량적으로 구하였다:

$$\Delta F (Hz) = - \frac{2F_0^2}{A\sqrt{\rho_q\mu_q}} \times \Delta M$$

[0087]

[0088] 여기서 F₀은 수정의 기본 모드(5MHz)의 공진 주파수를 나타낸다. A, ρ_q 및 μ_q는 각각 QCM 전극의 전극 표면적(cm²), 밀도(2.65g cm⁻³) 및 전단 계수(2.95 x 10¹¹ g cm⁻¹ s⁻²)를 나타낸다. 각 값을 고려하여 식을 다음과 같이 단순화할 수 있다:

$$-\Delta F = 56.6 \times \Delta M$$

[0089]

[0090] Au-스퍼터링된 Si 웨이퍼의 다층에 대한 FTIR 분석은 AGA(Advanced Grazing Angle) 모드에서 4 cm⁻¹ 분해능으로 작동하는 Cary 600(Agilent Technologies)을 사용하여 수행되었으며, 얻은 데이터는 스펙트럼 분석 소프트웨어(OMNIC, 써모 피셔 사이언티픽)를 사용하여 플롯하였다. X선 회절(XRD) 패턴은 Cu Kα 방사선으로 SmartLab 기

기(Rigaku)를 사용하여 얻었다. X-선 광전자 분광법(XPS) 분석은 여기 소스로 단색 Al K α 방사선을 사용하여 X-TOOL(ULVAC-PHI)에 의해 수행되었다. 면 저항은 Loresta-GP MCP-T610(Mitsubishi Chemical Analytech)을 사용하여 4-프로브 측정 방법을 사용하여 측정하였다.

[0091] 전기화학적 측정: 모든 전기화학적 측정은 Ivium-n-Stat 전기화학적 워크스테이션(Ivium Technologies)으로 수행되었다. 모든 단일 전극의 전기화학적 성능은 3전극 전지 시스템에서 측정었고 비대칭 슈퍼커패시터(AFP)는 2-전극 전지 시스템에서 측정되었다. 3-전극 구성에서, 모든 단일 전극(활성화 영역 $\sim 0.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$), Pt 메쉬 및 Hg/HgO(1 M NaOH)가 각각 작업 전극, 카운터 전극, 기준 전극으로 사용되었다. 6 M KOH는 3전극 및 2전극 전지 시스템의 전해질로 사용되었다. EIS 측정은 0.01 V의 섭동 진폭으로 10^5 내지 0.1 Hz의 주파수 범위에서 수행되었다.

[0092] 전극의 커패시턴스(C) 값은 다음 식에 따라 GCD 방전 프로파일에서 계산되었다:

$$C = \frac{I\Delta t}{S\Delta V}$$

[0093]

[0094] 여기서 I , Δt , and ΔV 는 각각 인가 전류(A), 방전 시간(s) 및 구동전압범위(V)를 나타낸다. 변수 S는 활물질의 면적 (cm^2), 질량(g) 또는 부피(cm^3)를 나타낸다.

[0095] Warburg 임피던스 계수(σ_w)는 다음 식의 기울기 값으로부터 얻었다:

$$Z' = R_s + R_{ct} + \sigma_w \omega^{-0.5}$$

[0096]

[0097] 여기서 ω 는 각주파수를 나타낸다.

[0099] 실시예 1: LbL-조립된 CuS NP 다층을 이용한 전도성 섬유

[0100] 전도성 면직물을 준비하기 위해, 비귀금속으로 직경이 약 8 nm인 TOABr-CuS NP를 비극성 매체에서 먼저 합성하였다(도 2(a)). CuS NP의 표면에 느슨하게 결합된 이러한 부피가 큰 TOABr 리간드($M_w \sim 546 \text{ g mol}^{-1}$)는 Cys의 NH_2/SH 그룹 및 CuS NP의 배어(bare) 표면 사이의 보다 높은 친화도로 인해 유기 매질에서 작은 Cys 분자 리간드($M_w \sim 77 \text{ g mol}^{-1}$)로 쉽게 대체될 수 있었다. 이러한 현상은 TOABr-CuS NP가 LbL 증착 동안 반복적인 리간드 치환 반응을 통해 Cys 분자와 성공적으로 조립될 수 있고 추가적으로 수직으로 인접한 CuS NP 층 사이의 분리 거리가 Cys 분자 리간드에 의해 상당히 단축될 수 있어, 인접한 CuS NP 사이에서 접촉 저항의 상당한 감소를 초래한다는 점에서 매우 중요하다.

[0101] 이러한 가능성을 확인하기 위해, 이중층 수(n)의 함수로 푸리에 변환 적외선(FT-IR) 분광법을 이용하여 LbL-조립된(TOABr-CuS NP/Cys) $_n$ 다층의 흡착 메커니즘을 추가로 조사하였다. 그 결과, Cys 코팅된 기관(즉, $n = 0.5$)에 TOABr-CuS NP를 증착하면 $2850\text{--}2950 \text{ cm}^{-1}$ 에서 TOABr 리간드의 부피가 큰 알킬 사슬에서 C-H 신축 피크를 생성하였다. Cys 리간드가 TOABr-CuS NP 코팅된 기관($n = 1.0$)에 추가로 증착되었을 때, C-H 신축 피크가 크게 감소하였다. 따라서, TOABr-CuS NP 및 Cys 리간드의 교대 증착은 최외곽층이 TOABr-CuS NP로부터 Cys로 및 그 반대로 주기적으로 변경될 때, TOABr 리간드에 의한 C-H 신축 피크의 반복적인 생성 및 소멸을 야기하였다. 이러한 결과는 부피가 큰 TOABr 및 작은 Cys 리간드 사이의 리간드 치환 반응을 사용하여 LbL-조립된(TOABr-CuS NP/Cys) $_n$ 다층박막을 제조할 수 있음을 분명히 암시하였다.

[0102] 이러한 결과를 바탕으로, 본 발명자들은 UV-vis 분광법, 석영 미세 천칭(QCM), 및 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM)을 이용하여 다양한 평면 기관에서 LbL-조립된(TOABr-CuS NP/Cys) $_n$ 다층의 흡착 거동을 조사하였다(도 2(b)-(d)). 먼저, UV-vis 흡광도 데이터로부터, LbL-조립된 다층은 이중층 수가 증가함에 따라 정성적으로 선형 성장을 나타내어 이는 TOABr-CuS NP 및 Cys 사이의 상보적 상호 작용 및 다층박막의 수직 성장을 의미한다(도

2(b)). 또한, 본 발명자들은 QCM 전극을 사용하여 (TOABr-CuS NP/Cys)_n 다층의 로딩량을 정량적으로 조사하였다. 도 2(c)는 교대로 증착된 TOABr-CuS NP 및 Cys 리간드의 주파수 변화($-\Delta F$)를 보여주어 (TOABr-CuS NP/Cys) 이중층당 약 365 ± 7 Hz (TOABr-CuS NP의 경우 389 Hz 및 Cys의 경우 -24 Hz)를 초래하였다. Sauerbrey 방정식을 사용하여 ΔF 를 질량 변화(Δm)로 변환하면, Δm 은 이중층당 $6.46 \mu\text{g cm}^{-2}$ (TOABr-CuS NP의 경우 $6.88 \mu\text{g cm}^{-2}$, Cys의 경우 $-0.42 \mu\text{g cm}^{-2}$)에 해당한다. 특히, Cys의 증착 동안 주파수 또는 질량 변화가 약간 감소한다는 것은 CuS NP에 결합된 부피가 큰 천연 TOABr 리간드가 더 작은 Cys 분자로 대체되었음을 의미한다. 추가적으로, 이러한 결과는 LbL 증착 후 수직으로 인접한 CuS NP 층 사이에 단 하나의 Cys 층이 존재한다는 것을 분명히 보여주었다. 본 발명자들은 선행연구에서 트리스(2-아미노에틸)아민(TREN) 또는 디에틸렌트리아민(ETA)과 같은 NH_2 가 풍부한 단분자 리간드가 TOABr-Au 나노입자의 리간드 치환 유도 LbL 조립을 위한 효과적인 유기물로 사용될 수 있다고 보고하였지만, TOABr-CuS NP는 Cu 이온과 탄소당 고밀도 NH_2 그룹을 갖는 유기물(즉, TREN 또는 ETA) 사이에 강한 착물의 형성으로 인해 이러한 용액에서 쉽게 해리되었다. 결과적으로 CuS NP는 TREN 또는 ETA 리간드로 쉽게 LbL 조립될 수 없었다. 대조적으로, 단 하나의 NH_2 기 및 하나의 SH기를 갖는 Cys 리간드는 TOABr-CuS 나노입자의 흡착을 안정적으로 유도할 수 있다는 점에 유의해야 한다. 이중층 수를 3에서 10으로 늘리면, (TOABr-CuS NP/Cys)_n 다층의 총 필름 두께가 약 26 내지 78 nm로 증가하여 매우 균일한 나노다공성 구조를 형성하였다(도 2(d)).

[0103] 이러한 결과를 기반으로 Si 웨이퍼의 (TOABr-CuS NP/Cys)_n 다층 필름의 전기적 특성을 이중층 수(n)의 함수로서 조사하였다(도 2(e)). 이중층 수가 2에서 20으로 증가함에 따라 추가적인 화학적, 물리적 및/또는 열처리 공정 없이 다층 필름의 면 저항은 약 8.7×10^7 에서 $183 \Omega \text{ sq}^{-1}$ 로 현저하게 감소했으며 추가적으로 전기 전도도(s)는 7.7×10^{-3} 에서 365 S cm^{-1} 로 증가하였다. LbL-조립 CuS NP 다층의 전기 전도도는 순수 벌크 Cu의 전기 전도도(즉, 20°C에서 벌크 Cu의 전기 전도도 $\sim 5.96 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$)보다 훨씬 열등하지만, 실온에서 많은 접촉 저항을 갖는 구형 CuS 기반 NP의 필름은 선행연구 그룹에서 거의 보고되지 않은 것으로, 매우 도전적이다.

[0104] 이러한 결과를 기반으로 본 발명자들의 접근 방식은 하이드록시(OH) 그룹을 포함한 셀룰로오스 피브릴로 구성된 3D 다공성 면직물로 확장되어 적용되었다. 유사하게, TOABr-CuS NP는 TOABr과 Cys 리간드 사이의 리간드 치환 반응을 통해 Cys 코팅된 직물에 조립되었다. (TOABr-CuS NP/Cys)_n 다층의 이중층 수가 1에서 10으로 증가함에 따라 직물의 면 저항은 $\sim 10^7$ 에서 $246 \Omega \text{ sq}^{-1}$ 로 감소하고 전기 전도도는 $\sim 10^{-5}$ 에서 $6.7 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 로 증가하였다(여기서, 측정된 전기전도도는 $620 \mu\text{m}$ -두께의 면직물의 두께를 포함하여 계산된다)(도 3(a)). 형성된 다층은 다공성의 차단 현상 없이 면직물 내의 모든 피브릴에 조밀하게 증착하였다(도 3(b)). 추가적으로, (TOABr-CuS NP/Cys)₅-코팅된 직물은 반복적인 외부 자극 하에서 안정적인 기계적 및 전기적 특성을 나타내었다.

[0106] 실시예 2: Ni 전기도금을 이용한 높은 전도성 TCC

[0107] 그러나, 본질적으로 낮은 전기 전도성으로 인해 CuS NP의 후속 LbL 증착을 통해 매우 낮은 면 저항($< 10^{-1} \Omega \text{ sq}^{-1}$)을 갖는 전도성 CuS NP 코팅된 직물을 준비하는 것이 어렵다는 점에 유의해야 한다. 이러한 중요한 문제를 극복하고 공정 효율성을 더욱 향상시키기 위해, CuS NP-코팅된 직물에 Ni 전기 도금을 추가로 수행하였다. 이 경우, 본 발명자들은 5 이중층수의 (TOABr-CuS NP/Cys)-코팅된 직물로부터 측정된 $\sim 600 \Omega \text{ sq}^{-1}$ 의 면 저항이 Ni 전기도금에 충분히 적합할 것으로 예상하였다. 이러한 가능성을 확인하기 위해, (TOABr-CuS NP/Cys)₅-코팅된 직물을 전기도금하고, 다양한 외부 전류 밀도 및 전기도금 시간에서 면 저항의 변화를 관찰하였다(도 3(c)). 전류 밀도 및 전기도금 시간이 50 mA cm^{-2} 및 2분에서 250 mA cm^{-2} 및 10분으로 증가함에 따라 Ni 전기도금 직물의 면 저항은 $0.06 \Omega \text{ sq}^{-1}$ 로 감소하였다.

[0108] 이러한 결과를 바탕으로, Ni-EPT를 생산하기 위해 10분 동안 250 mA cm^{-2} 의 Ni 전기도금 조건을 사용하였다. Ni-EPT의 FE-SEM(도 3(d)) 및 에너지 분산 X선(EDX) 맵핑(도 3(e)) 이미지에서 확인된 바와 같이, 전기도금된 Ni 성분은 591 nm의 두께로 직물의 가장 바깥쪽 표면에서 중앙 영역까지 모든 피브릴에 응집현상 없이 균일하게

증착되었다. 이는 면 피브릴에 균일한 전도성 시트층(즉, CuS NP 다층)의 형성과, 가장 바깥쪽 Cys 층 및 Ni 전구체 이온 사이의 유리한 계면 상호작용에 전적으로 기인한다.

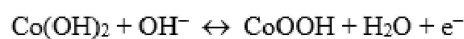
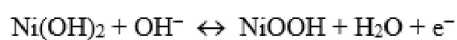
[0109] Ni-EPT 층의 결정 구조는 XRD(X-ray diffraction) 분석을 사용하여 분석하였다. Ni-EPT의 XRD 패턴은 각각 44.6° , 51.8° 및 76.4° 에 위치한 (111), (200) 및 (220) 반사 피크를 나타냈으며, 이는 면심 입방체(fcc) Ni의 특성 피크에 기인한다. 또한, 부분적인 표면 산화로 인해 α -Ni(OH)₂에 할당된 작은 (002) 피크가 관찰되었다. 이러한 결과는 상업용 Ni 폼의 결과와 거의 일치했으며(도 3(f)), 절연 면직물이 LbL 어셈블리 및 Ni 전기도금 공정을 통해 벌크 Ni와 유사한 전도성 직물로 전환되었음을 의미한다. 또한, 이러한 전도층은 5,000번의 반복적인 기계적 굽힘 테스트 후에 초기 전도율의 92.5%를 유지하면서 극도로 낮은 면 저항을 유지하였다(도 3(g)). 이러한 결과는 본 발명자들의 계면 상호작용- 매개 접근 방식을 통해 형성된 Ni-EPT가 기계적 안정성 및 전기적 안정성이 우수하고 벌크 금속 수준의 전도성을 갖는 TCC로 사용될 수 있음을 의미한다.

[0111] 실시예 3: 슈도커패시턴스 전기도금을 이용한 슈도커패시터 직물

[0112] 향상된 에너지 저장 성능을 갖는 슈도커패시턴스 직물 양극을 제조하기 위해, 높은 이론적 용량을 나타내는 NiCo-LDH 재료를 다양한 전기도금 시간 동안 3 mA cm^{-2} 의 전류 밀도로 Ni-EPT 집전체에 추가로 전기도금하였다(즉, NiCo-t). 이러한 경우, NiCo-LDH는 전기도금 시간을 15분에서 60분으로 증가함에 따라 각 피브릴에 균일하게 전기도금되었으며, 질량 부하는 해당 전기도금 시간(즉, 15분 내지 60분)에 따라 1.27내지 5.12 mg cm^{-2} 로 거의 선형으로 증가하였다. 특히, 전기도금 시간 60분(NiCo-60, 특히, NiCo-EPT로 지정)의 경우, 형성된 NiCo-LDH 층은 두께가 539 nm이고(즉, $1.13 \mu\text{m}$ 의 총 두께 및 591 nm의 Ni 층 두께 모두로부터 계산된) 상대적으로 높은 질량 로딩(5.12 mg cm^{-2})에도 불구하고 다공성의 차단 없이 직물 내의 모든 피브릴에 균일하게 증착되었으며, 이는 FE-SEM 및 EDX 매핑 이미지에 의해 확인되었다(도 4(a) 및 (b)). 추가적으로, 이러한 NiCo-EPT는 Ni-EPT와 유사한 약 $0.06 \Omega \text{ sq}^{-1}$ 의 상당히 낮은 면 저항을 나타내었고, 기계적 안정성 테스트에서 확인된 바와 같이 상대적으로 안정적인 전기 전도도를 유지하였다.

[0113] 도 4(c)에 나타난 바와 같이, NiCo-EPT의 XRD 패턴은 Ni-EPT에서 유래된 (111), (200) 및 (220)의 반사 피크를 나타내어 NiCo-LDH 층이 비정질상을 보유함을 암시한다. 특히, NiCo-기반 구성의 비정질 구조는 결함이 많고 장거리 무질서한 특성을 가지고 있어 전해질 내 전하의 삽입/방출을 위한 더 쉬운 경로를 제공할 수 있다고 보고되었다. 결과적으로, NiCo-LDH의 이러한 비정질 구조는 산화환원 반응을 촉진하여 섬유 전극의 전하 이동 속도를 향상시킬 수 있었다. 결합된 원소의 화학적 상태 및 NiCo-EPT의 원자가 상태도 X선 광전자 분광법(XPS) 분석을 사용하여 조사하였다. 0 1s 스펙트럼의 경우, 530.9 eV의 주요 피크는 금속 하이드록시기(Ni-OH 및 Co-OH)에 의해 발생했으며 532.5 eV의 다른 피크는 흡착된 물 분자에서 비롯되었다(도 4(d)). 855.3 eV(Ni 2p_{3/2}의 경우) 및 872.8 eV(Ni 2p_{1/2}의 경우)의 결합 에너지 피크와 860.9 및 878.8 eV의 두 위성 피크가 Ni 2p의 고해상도 스펙트럼에서 관찰되었다(도 3(e)). Co 2p의 디콘볼루션 XPS 스펙트럼은 혼합된 Co²⁺ 및 Co³⁺의 존재를 나타내었다(도 4(f)). 또한, 형성된 539 nm-두께 NiCo-LDH 층의 표면에서 Ni/Co 원자 비율은 XPS 스펙트럼 영역에서 약 1.32:1로 추정되었다.

[0114] 이러한 결과를 기반으로, 6 M KOH 전해질에서 3-전극 전지 구성을 이용하여 슈도커패시터용 양극으로서 NiCo-EPT의 전기화학적 성능을 평가하였다. 전극들의 순환 전압전류법(CV) 스캔은 5 mV s^{-1} 의 스캔 속도로 측정하여 비교되었다(도 5(a)). 먼저, 0 내지 0.6V 전위 범위 (Hg/HgO 기준 전극 대비)에서 NiCo-EPT의 통합 CV 영역은 배어(bare) Ni-EPT보다 훨씬 컸으며, 이는 NiCo-EPT의 전체 커패시턴스가 전기도금된 NiCo-LDH 층에 의해 주로 유도되었음을 의미한다. 추가적으로, NiCo-EPT 전극은 전기화학적 측정 동안 가역적인 패러데이 반응에서 발생하는 한 쌍의 산화환원 피크를 표시하였다. 이러한 전기화학 반응은 다음 식과 같다:



[0115]

[0116] NiCo-LDH 전기도금 시간이 증가함에 따라 5 mV s^{-1} 의 스캔 속도에서 CV 곡선의 면적이 점차 증가하여 전기도금 시간을 조정하여 전극의 커패시턴스를 제어할 수 있음을 의미하였다. 특히, 15분 NiCo-LDH 전기도금 직물(즉, NiCo-15)의 CV 곡선은 집전체의 코팅 부족으로 인해 0.45 V에서 환원 피크를 나타내어 Ni-EPT의 부분적 발현을 초래하였다. NiCo-EPT의 모든 CV 곡선은 $0.5 \sim 20 \text{ mV s}^{-1}$ 범위의 다양한 스캔 속도에서 모양의 눈에 띄는 변형 없이 명백한 산화환원 쌍을 표시하였다(도 5(b)). 추가적으로, NiCo-EPT는 NiCo-LDH 층의 박리 및/또는 균열 없이 표면 형태를 유지하면서 10,000회 주기(20 mV s^{-1} 의 스캔 속도) 후에 초기 정전용량의 82.2%를 유지하였다(도 5(c)).

[0117] NiCo-EPT에 대한 정전류 충전-방전(GCD) 프로파일의 경우 10 내지 100 mA cm^{-2} 범위의 다양한 전류 밀도에서 전하 저장 성능을 평가하였다(도 5(d)). 이 경우, GCD 개형은 전형적인 슈도커패시턴스 거동을 나타내는 비선형 프로파일을 가지며 우수한 속도 성능을 나타냈다. 특히, 10 및 100 mA cm^{-2} 의 전류 밀도에서 NiCo-EPT의 면적 정전용량은 각각 약 12.2 및 7.2 F cm^{-2} 로 추정되어 상대적으로 우수한 속도 성능을 나타냈으며, 93.7% 및 98.3%의 높은 쿨롱 효율을 나타냈다. 추가적으로, NiCo-EPT는 150 mA cm^{-2} 의 전류 밀도에서 5,000회 GCD 측정 후 초기 정전 용량의 70.8%를 유지한 반면, 5,000 사이클 후에도 임피던스 값(R_s , R_{ct} 및 Z_w)에는 큰 변화가 없었다. 또한, NiCo-LDH의 전기도금 시간은 NiCo-EPT의 면적 커패시턴스와 직접적인 관련이 있다는 점에 유의해야 한다(도 5(e)). 구체적으로, NiCo-LDH 전기도금 시간이 15분에서 60분으로 증가함에 따라, 10 mA cm^{-2} 에서 NiCo-t 전극의 면적 커패시턴스는 5.0 내지 12.2 F cm^{-2} 로 증가했으며, 이는 $2,383 \text{ F g}^{-1}$ 의 비중 커패시턴스 및 122 F cm^{-3} 의 체적 커패시턴스에 해당한다.

[0118] 본 발명자들의 접근 방식의 또 다른 주목할만한 이점은 NiCo-EPT의 면적 커패시턴스가 간단한 다중 적층 방법을 통해 더욱 크게 향상될 수 있다는 것이다. 이 효과를 입증하기 위해 다중-스택 NiCo-EPT의 전기화학적 성능을 CV 및 GCD로 다양한 스위프 속도에서 조사하였다.

[0119] 적층 수(m)를 3까지 증가시키면서 m-NiCo-EPT의 전류 범위와 CV 면적이 점차 증가하여 전하 저장 능력이 증가함을 의미한다. 이러한 현상은 GCD 프로파일에 나타난 바와 같이, 30 mA cm^{-2} 의 전류 밀도에서 방전 시간의 증가로도 확인할 수 있다. 이러한 방전 곡선(30 mA cm^{-2} 에서)에 기반하여, 면적 커패시턴스는 각각 2-스택의 경우 약 19.4 F cm^{-2} 및 3-스택의 경우 28.8 F cm^{-2} ($1,875 \text{ F g}^{-1}$ 및 288 F cm^{-3})로 측정되어, 이전에 보고된 직물 전극의 면적 커패시턴스를 능가하였다. 보다 중요하게는, 이러한 다중-스택 NiCo-EPT는 100 mA cm^{-2} 의 높은 전류 밀도에서도 13.6 F cm^{-2} (2-스택의 경우) 및 20.4 F cm^{-2} (3-스택의 경우)의 여전히 우수한 속도 성능을 나타내었다. 전극 두께의 상당한 증가(즉, 단위 면적당 슈도커패시턴스 활성 물질의 질량 부하 증가)가 필연적으로 전하 전달의 이동을 방해할 수 있다는 점을 감안할 때, 본 발명자들의 접근 방식은 높은 면적 커패시턴스, 우수한 속도 성능 및 넓은 면적을 가진 슈도커패시턴스 직물 전극을 얻는데 매우 충분하였다.

[0121] 실시예 4: 비대칭 풀-셀 슈도커패시터(AFP)의 전기화학적 성능

[0122] 이러한 결과를 기반으로, 본 발명자들은 1-스택 NiCo-EPT 양극 및 대응되는 음극으로 구성된 비대칭 완전셀 슈도커패시터(AFP)를 제조하고자 하였다. 이를 위해, 양극(즉, NiCo-EPT)의 전기화학적 성능을 충족시키기 위한 음극으로서 먼 저항이 약 $6 \Omega \text{ sq}^{-1}$ 이고 다공성 구조가 높은 탄화 직물(CT)을 사용하였다. CT의 면적 커패시턴스는 10 mA cm^{-2} 의 전류 밀도에서 약 2.4 F cm^{-2} 로 측정되었다. 각 전극의 전하 균형($q^+ = q^-$)을 고려하여 AFP(즉, NiCo-EPT//CT)를 제작하기 위해 CT 음극의 면적이 NiCo-EPT 양극의 면적보다 약 2.5배 커야 한다(도 6(a)). 3-전극 시스템에서 이러한 전하 균형 및 CV 곡선에 따라, NiCo-EPT 및 CT는 각각 0 내지 0.6 V 및 -1.0 내지 0 V의 전위 범위에서 안정적인 전기화학적 거동을 보여주었다. 이러한 결과를 바탕으로, AFP의 구동전압범위는 KOH 용액에서 최대 1.6 V까지 확장될 수 있었다(도 6(b)). 추가적으로, 20 mV s^{-1} 의 스캔 속도에서 0.8 내지 1.6 V 범위의 다양한 구동전압범위에서 측정된 AFP의 CV 곡선은 가역적인 패러데이 반응이 있는 안정적인 슈도커패시턴스 특성을 나타내었다(도 6(c)). AFP의 CV 곡선은 5 내지 100 mV s^{-1} 의 다양한 스캔 속도에서 EDLC 및 슈도커패시턴스 특성을 나타내었다(도 6(c)). AFP의 CV 곡선은 5 내지 100 mV s^{-1} 의 다양한 스캔 속도에서 EDLC 및 슈도커패시턴스 특성을 나타내었다(도 6(c)).

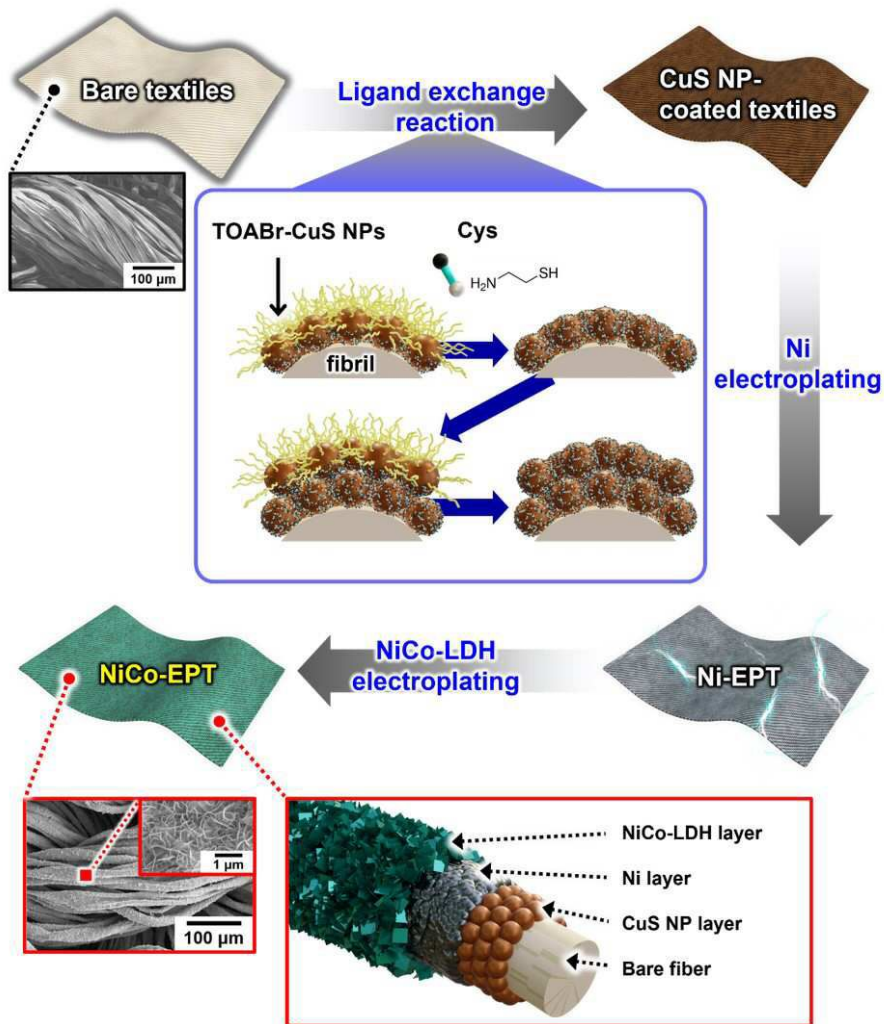
패시턴스 특성을 모두 나타내었다(도 6(d)). 추가적으로, 10 내지 100 mA cm⁻²의 준삼각형 대칭 GCD 프로파일은 바람직한 정전 용량 기능과 우수한 속도 성능을 나타내었다(도 6(e)). 특히, AFP는 각각 10 및 100 mA cm⁻²의 전류 밀도에서 약 4.95 F cm⁻² (967 F g⁻¹ 및 49.5 F cm⁻³) 및 2.94 F cm⁻² (574 F g⁻¹, 29.4 F cm⁻³)의 높은 면적 (비중 및 체적) 커패시턴스를 나타내었고, 100 mA cm⁻²의 전류 밀도에서 96.3%의 우수한 쿨롱 효율을 제공하였다(도 6(f)). 이러한 성능 값은 이전에 보고된 3D 기관 기반 AFP보다 훨씬 높았다. 앞서 언급한 높은 면적 커패시턴스 및 속도 성능을 갖는 AFP는 다른 슈도 커패시턴스 양극으로 쉽게 실현될 수 없다는 점에 유의해야 한다. 따라서, 이러한 결과는 NiCo-EPT-기반 AFP가 고성능으로 다양한 전력 응용 분야에 잠재적으로 적용될 수 있음을 분명히 보여주었다.

[0124] 본 발명자들은 칼코게나이드 NP 어셈블리-유도된 전기도금 공정을 통해 매우 높은 면적 정전용량과 우수한 속도 성능을 갖는 고성능 3D 피브릴형 섬유 슈도커패시터를 성공적으로 제조할 수 있음을 입증하였다. 전도성 섬유의 제조를 위해, TOABr-CuS NP는 리간드 치환 반응을 통해 면직물에 NH₂/SH-기능화된 Cys 분자 리간드와 조립되어 인접한 CuS NP 사이의 분리 거리(즉, 접촉 저항)를 최소화하였다. 추가 Ni 전기도금 단계는 전도성 직물(~0.06 Ω sq⁻¹)을 TCC로 직접 사용할 수 있는 금속 직물로 변환하였다. 또한, NiCo-LDH 층은 슈도커패시터 양극을 위해 성공적으로 전기도금되어 프리스틴 면직물의 유연성/다공성 특성을 여전히 유지하고 있었다. 큰 표면적과 벌크 금속 수준의 전도성으로 인해, 형성된 NiCo-EPT는 10 mA cm⁻²에서 12.2 F cm⁻²의 상당히 높은 면적 커패시턴스 및 높은 쿨롱 효율을 나타내었다. 추가적으로, 이러한 높은 면적 커패시턴스는 간단한 다중 적층 방법을 통해 28.8 F cm⁻²까지 추가로 증가할 수 있었다. 이러한 결과는 본 발명자들의 접근 방식을 통해 제조된 NiCo-EPT가 TCC(또는 다중 적층 TCC)에 슈도커패시턴스 구성의 높은 질량 부하에도 불구하고 높은 전기 전도도를 보유하고 높은 다공성 구조를 유지할 수 있어, 전례 없이 높은 면적 커패시턴스와 우수한 속도 성능을 가진 고성능 섬유 양극을 초래함을 분명히 보여주었다. 본 발명자들은 본 접근 방식이 넓은 표면적, 높은 전기 전도도 및 손쉬운 전하 이동을 요구하는 슈도커패시터 전극을 비롯한 다양한 고성능 전기화학 전극에 쉽게 적용될 수 있다고 본다.

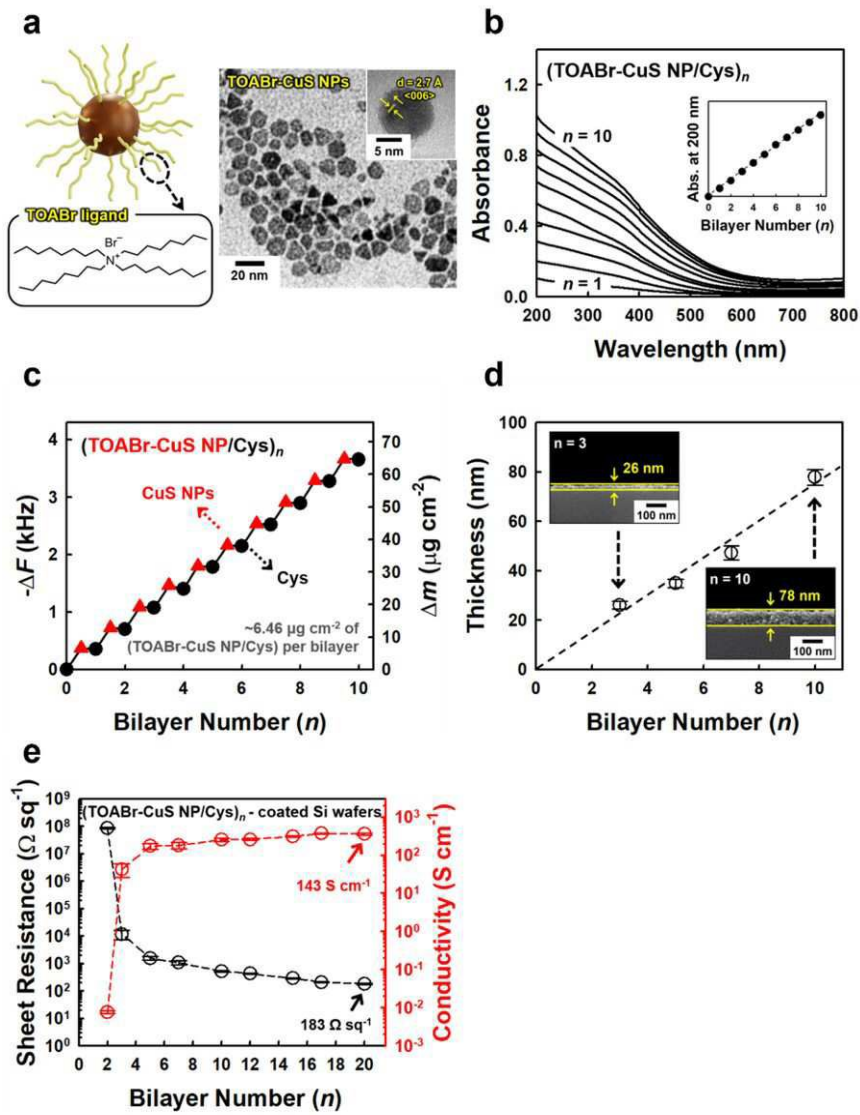
[0126] 진술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

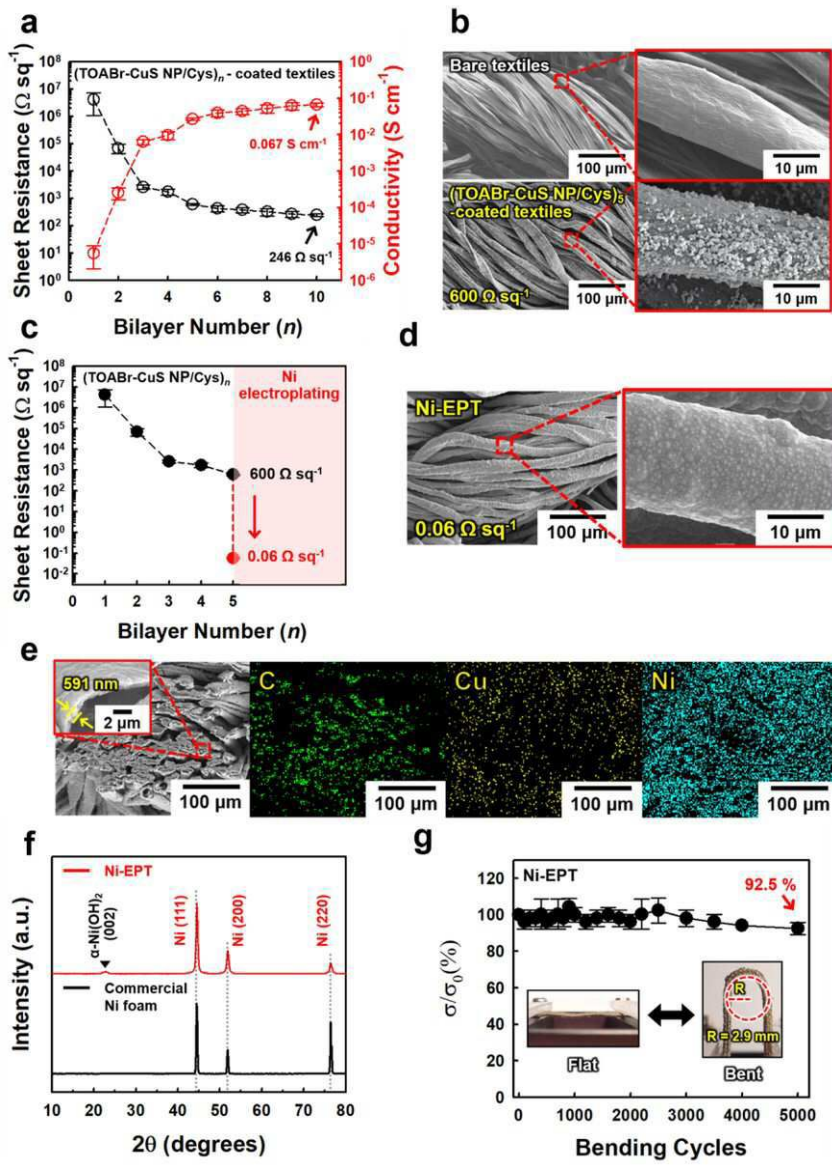
도면1



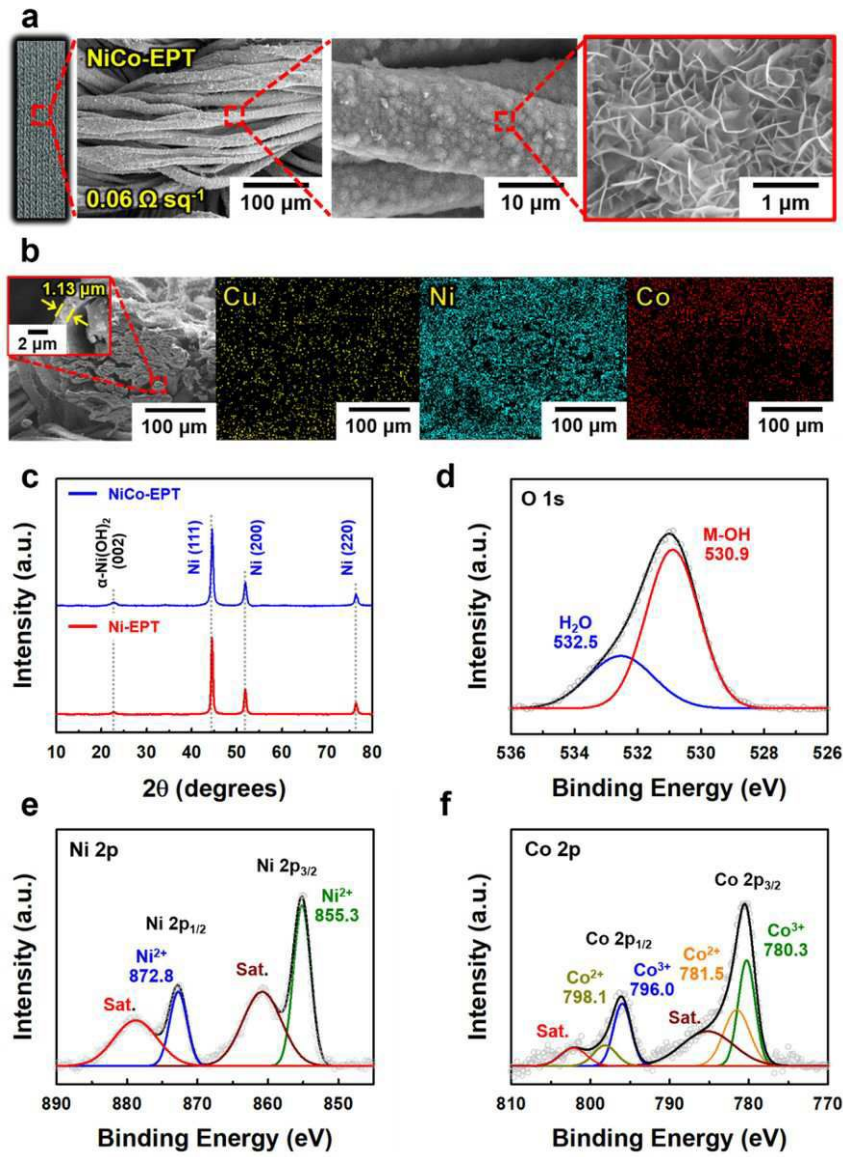
도면2



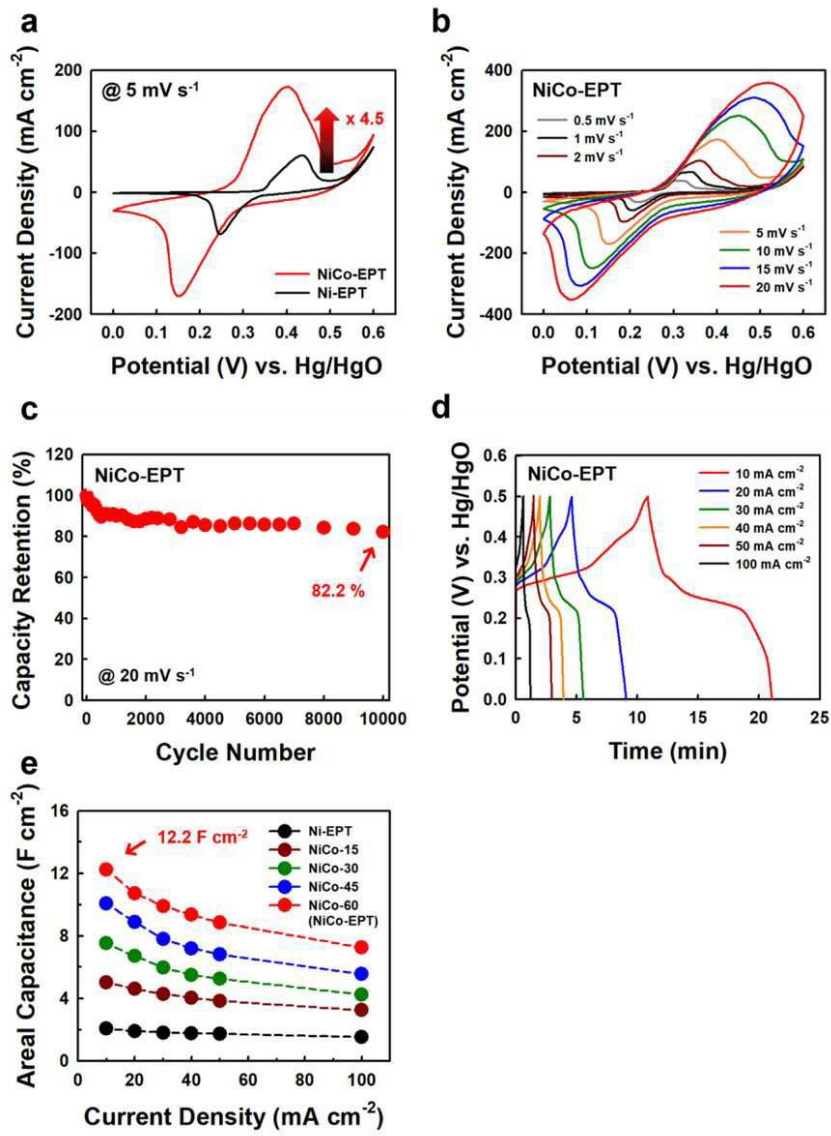
도면3



도면4



도면5



도면6

